

Substanz stellt ein weißes, amorphes Pulver dar, das in Chloroform spielend leicht löslich ist. Aus 2 g Diphenyltellurid und 4 g α -Bromisobuttersäure-methylester wurden 0.2—0.3 g neue Substanz erhalten. Bei 103° sintert sie, bei 116° hat sich ein dickes Öl gebildet.

0.1360 g Sbst.: 0.2180 g CO₂, 0.0448 g H₂O.

C₁₇H₁₉TeO₂Br. Ber. C 44.10, H 4.10.

Gef. » 43.71, » 3.66.

Brüssel, am 9. Mai 1913.

230. A. Kronstein: Zur Kenntnis der Polymerisation.

(Eingegangen am 5. Mai 1913.)

Im vorletzten Heft der Berichte S. 1055 haben Liebermann und Kardos eine Arbeit über Polyzimtsäureester veröffentlicht, die in mein Arbeitsgebiet so eingreift, daß ich mich zu den folgenden Erklärungen genötigt sehe. Die früheren Arbeiten Liebermanns über Polyzimtsäureester beschränkten sich auf die Licht-Polymerisation und standen mit der von mir schon Ende der 90er Jahre aufgefundenen Polymerisation durch Hitze, für die die Bildung des Zwischenproduktes charakteristisch ist, in keiner direkten Beziehung.

Zunächst glaube ich, mich dagegen verwahren zu sollen, daß — gewiß gegen den Willen der Verfasser — durch den Wortlaut der Mitteilungen von Liebermann und Kardos die Meinung erweckt wird, als ob ich mich lediglich mit der Bestimmung einiger physikalischer Eigenschaften begnügt hätte, und daß meine Arbeiten sich nur mit denjenigen Seeligmanns deckten. Demgegenüber möchte ich hervorheben: Mitte der 90er Jahre habe ich im Laboratorium von Exz. Engler, auf dessen Anregung ich mich diesem Gebiete zuwandte, das Studium der Polymerisation aufgenommen und zwar von allgemeinen Gesichtspunkten aus und nicht bloß in zufälliger Verbindung mit der einen oder der anderen Substanz.

Und schon 1899 gelangte ich zu der Überzeugung, daß die Vorgänge der Polymerisation sich aus verschiedenen Teilvorgängen zusammensetzen, welche nur das Gemeinsame haben, daß das Endprodukt zu dem Ausgangsmaterial in einem polymeren Verhältnis steht. Der ganze Mechanismus der Reaktion mit oder ohne Zwischenprodukte ist aber ein ganz verschiedener und gerade mit dem Studium

dieser Vorgänge habe ich mich, wie aus meinen Publikationen hervorgeht¹⁾, seit Jahren beschäftigt.

Auch habe ich auf der 73. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Hamburg 1901 die Resultate meiner Arbeit vortragen und meine Ausführungen an Hand von Präparaten erläutert, die aus Zimtsäure-allylester hergestellt waren. Nicht nur das unlösliche Endprodukt (künstlicher Bernstein) und das lösliche feste Zwischenprodukt, sondern auch das Bromadditionsprodukt und die Verseifungsprodukte der letzteren Form des Zimtsäure-allylesters wurde herumgereicht und eingehend besprochen.

Damit glaubte ich für mich die Priorität und das Recht der Weiterbearbeitung dieses von mir erschlossenen Gebiets gewahrt zu haben.

Auf die chemische Reaktionsfähigkeit gerade auch des Zwischenproduktes ist übrigens in dem Referat der Zeitschrift für angewandte Chemie 1901, S. 1024 und Chemiker-Zeitung 1901, S. 859 hingewiesen.

Da nun aber die HHrn. Liebermann und Kardos in ihrer neuesten Publikation gar nichts davon erwähnen, muß ich schließen, daß meine damaligen Mitteilungen vollständig in Vergessenheit geraten sind.

Die Aufgabe Seeligmanns, die er auf meine Veranlassung hin übernahm, beschränkte sich allerdings auf die Feststellung der Änderungen der Refraktion und der Viscosität, während ich selbst in erster Reihe das Polymerisationsproblem von chemischen Gesichtspunkten aus weiter verfolgte²⁾.

Wenn die Seeligmannsche Arbeit außer durch die gedruckte Dissertation nicht weiter veröffentlicht wurde, so lag es daran, daß sie erst im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen auf diesem Gebiete als Ganzes mit veröffentlicht werden sollte.

Daß Zimtsäure-äthylester durch Erhitzen nicht polymerisiert, ist auch bereits von mir³⁾ beobachtet und veröffentlicht worden, die Angabe, daß die HHrn. Liebermann und Kardos diese Beobachtung erst jetzt gemacht hätten, bedarf deshalb der Berichtigung.

Auch die physiologische Wirkung des Zimtsäure-allylesters und dessen Polymerisationsprodukte habe ich mit einander verglichen, wobei ich feststellen konnte, daß nur die monomolekulare Form eine solche Wirkung und zwar als Mittel gegen Knochentuberkulose zeigt.

Aus derselben Publikation⁴⁾ ist ebenfalls zu ersehen, daß ich mich schon Anfang 1900 mit dem Zimtsäure-allylester eingehend beschäftigt habe.

Auch gegen die Bezeichnung der Erzeugung des mesomorphen Zwischenproduktes (Produkt A nach Liebermann) aus Zimtsäure-

¹⁾ Ch. Z. 1901, 859; 1912, 120; 1906, 642. B. 35, 4150—4157 [1902]. Österr. Patent 23541 [1900]. — D. R.-P. 170788 [1901]. Deutsche med. Wochenschrift 1910, Nr. 50. Dissert. Seeligmann, Karlsruhe. B. 35, 4151 [1902].

²⁾ Dissert. Seeligmann, S. 11.

³⁾ B. 35, 4151 [1902]. ⁴⁾ Medizinische Wochenschrift 1910, Nr. 50.

allylester nach der »Seeligmannschen Methode« glaube ich Verwahrung einlegen zu müssen, einmal weil Seeligmann lediglich nach meinen Angaben gearbeitet hat, besonders aber auch, weil ich das Wesentliche der Methode schon lange vorher selbst publiziert hatte¹⁾.

Endlich wurde von mir auch die Kenntnis über das Verhalten der Stoffe bei der mesomorphen Polymerisation zuerst in der Technik verwertet und die erzielten Produkte, namentlich der fetten Öle, spielen seitdem auf dem Gebiete der Lackfabrikation eine wichtige Rolle.

Nach diesen Ausführungen bedarf es wohl keines weiteren Belegs dafür, daß ich meine bisherigen Untersuchungen nicht bloß auf Veränderungen der Refraktion und Viscosität mit fortschreitender Polymerisation beschränkt habe, sondern daß ich dieses Gebiet sowohl chemisch und physikalisch, als auch technisch und zum Teil physiologisch experimentell weiterbearbeitet habe und deshalb glaube ich auch die Priorität in weiterem Umfange als mir dies in der Abhandlung von den HHrn. Liebermann und Kardos zugebilligt wird, in Anspruch nehmen zu dürfen.

Indem ich mir vorbehalte, über meine Untersuchungen besonders zu berichten, soll jetzt darauf hingewiesen werden, daß ebenso wie der Zimtsäure-allylester, sämtliche Ester aus den α, β -ungesättigten Alkoholen und den α, β -ungesättigten Säuren — ganz gleich, ob zur Fett- oder aromatischen Reihe gehörend — unter Bildung von Zwischenprodukten polymerisieren.

Unter den gleichen Erscheinungen polymerisieren auch die Allyl-ester der zweibasischen gesättigten Säuren der Fettreihe.

231. F. W. Semmler und A. Becker: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Zur Konstitution des Zingiberens: Überführung des monocyclischen Zingiberens in das bicyclische Iso-Zingiberen.)

(Eingegangen am 19. Mai 1913.)

Unter den natürlich vorkommenden Sesquiterpenen kennen wir bisher aliphatische, monocyclische, bicyclische und tricyclische; die Anzahl der aliphatischen und monocyclischen Sesquiterpene ist sehr beschränkt, während die bicyclischen und tricyclischen quantitativ mehr hervortreten. Eingehender sind von den monocyclischen Sesqui-

¹⁾ B. 35, 4151 [1902].